

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'295:539.3

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
И ХАРАКТЕР ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ  
БИОМАТЕРИАЛОВ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА

© 2019 г. Хода Асадипур<sup>а</sup>, Али Доостмохаммади<sup>а</sup>\*,  
Навид Саэиди<sup>б</sup>, Махди Мошреф-Джавади<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Кафедра стройматериалов, Инженерный факультет, Шахркордский университет, Шахре-Корд, Иран

<sup>б</sup>Факультет технологии материалов, Исфahanский технологический университет, Исфahan, 4156–83111 Иран

<sup>с</sup>Факультет материаловедения и технологии материалов, Университет Монаша,  
р-н Клэйтон, Мельбурн, шт. Виктория, 3800 Австралия

\*e-mail: Alidstm@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2018 г.

После доработки 17.10.2018 г.

Принята к публикации 19.03.2019 г.

Исследовано влияние размера зерна на механические свойства и характер водородного охрупчивания сплава Ni–Ti с эффектом памяти формы. Образцы с различным размером зерна были приготовлены посредством различных термообработок. Для создания условий и развития водородного охрупчивания, образцы подвергали выдержке в 2%-ом подкисленном водном растворе фторид-фосфата (APF) в течение 8, 16 и 72 ч. Для аттестации образцов были использованы методы оптической металлографии и растровой электронной микроскопии, испытания на растяжение и на трехточечный изгиб. Полученные результаты показали, что образцы с крупным зерном в наибольшей степени подвержены водородному охрупчиванию. Улучшение свойств памяти формы было характерно для образцов с меньшим размером зерна. Помимо этого, с увеличением продолжительности выдержки в растворе APF, снижалось напряжение разрушения (предел прочности), тогда как напряжение раздвоения возрастало. В целом, результаты данного исследования продемонстрировали, что измельчение зерна может приводить к улучшению механических свойств и снижению степени водородного охрупчивания NiTi сплавов, что имеет первостепенное значение для их применения в биомедицине.

**Ключевые слова:** сплав с эффектом памяти формы, NiTi, размер зерна, водородное охрупчивание, механические свойства

**DOI:** 10.1134/S0015323019080084

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) демонстрируют способность восстанавливать свою исходную форму после их нагружения–разгрузки, что находит применение в автомобилестроении, робототехнике и биомедицине. В зависимости от температурного режима эксплуатации, возврат деформации, изначально инициированной внешним напряжением, может произойти либо в результате разгрузки образца (псевдоупругий эффект), либо в результате его разгрузки и последующего нагревания (непосредственно, эффект памяти формы). Оба эффекта объяснены своим проявлением мартенситному превращению – бездиффузионному твердотельному превращению, в основе которого лежит сдвиговый механизм кооперативного смещения атомов [1].

Сплавы на основе никелида титана (NiTi) составов, близких к эквиатому (Нитинол), известны своими уникальными свойствами памяти формы, превосходной устойчивостью к коррозии, прекрасными механическими свойствами и биосовместимостью [2–7], что квалифицирует их как очередное поколение биоматериалов. Если говорить конкретно, то одним из приложений сплавов NiTi является использование их в проводочных ортодонтических аппаратах, в частности – для бокового сегмента зубной дуги [8]. Вместе с тем в условиях полости рта, ортодонтические аппараты из сплавов NiTi могут быть подвержены после нескольких месяцев эксплуатации преждевременному разрушению в результате развития водородного охрупчивания (ВО) материала [9]. А именно в присутствии соединений фтора, таких как, например, NaF, входящих в состав зубных

паст и профилактических средств, сверхупругие NiTi проволочные элементы ортодонтических аппаратов поглощают большое количество водорода, что приводит к дегенерации их свойств [10]. В частности, повышенная концентрация водорода в объеме материала приводит к ухудшению свойств сверхупругости компонентов аппарата и их хрупкому разрушению в полости рта [11].

В настоящий момент, проведено исследование влияния ряда параметров на водородное охрупчивание сплавов на основе никелида титана. Авторы [12, 13] на примере сверхупругих проволоки NiTi изучали, как влияет скорость деформации и старение на ВО материала. В результате оказалось, что очень трудно оценить влияние скорости деформации на свойства NiTi проволок сразу после их наводороживания, отчасти из-за того, что продифундировавший водород оказывался локализованным в основном вблизи внешних поверхностей образцов. В свою очередь после 24 ч старения на воздухе при комнатной температуре наблюдается охрупчивание наводороженных образцов, связанное с тем, что в процессе старения диффузия атомов водорода прошла во всем объеме исследуемого материала. Атомы водорода выступают в качестве некоего препятствия и затормаживают развитие аустенит-мартенситных превращений. В другом исследовании [14], авторы изучали, как сказывается концентрация атомов водорода на охрупчивании сплавов NiTi. По результатам испытания на изгиб и растяжение, авторы [14] объяснили ухудшение пластичности образцов возросшей концентрацией атомов водорода, приведшей к “распуханию” кристаллической решетки материала из-за растворения в ней большого количества водорода. При высокой концентрации ( $N_H > 400$  вес. ppm) атомы водорода оказывались захваченными на поверхностях раздела, а также на дислокациях, что привело к увеличению протяженности площадки текучести и снижению температуры превращения. По результатам [15] оказалось, что ВО наблюдается при приблизительно одинаковых относительных деформациях как в ультрамелко- (УМЗ), так и в крупнозернистом (КЗ) сплаве NiTi. С другой стороны, водород оказывает значительно меньшее воздействие на свойства неупругости УМЗ никелида титана в сравнении с аналогом КЗ.

Границы зерен – именно те структурные объекты, существование которых сказывается практически на всех свойствах материала. Так как линейная протяженность границ зерен на единицу площади зависит от размера зерна, то он будет существенно влиять на характер ВО материала. Однако связь между размером зерна и параметрами ВО, а также соответствующие последствия измельчения зерна до сих пор четко не установлены.

В этой связи мы провели данное исследование с целью изучить влияние микроструктуры на ВО и механические свойства выбранного сплава NiTi с эффектом памяти формы. Тема эта представляет огромный интерес, поскольку одним из главных применений сплава NiTi является ортодонтия, и условия ротовой полости как правило приводят к хрупкому разрушению протезов из материалов NiTi вследствие их водородного охрупчивания.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе мы использовали бинарный сплав Нитинол, выплавленный вакуумно-дуговым методом (ВДП) с нерасходуемым электродом в медном тигле с водяным охлаждением. Для достижения сплавом химически гомогенного состояния, его слиток был подвергнут переплаву шесть раз. Методика дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), со скоростью сканирования 10 К/мин, была использована для установления температур превращений в сплаве, что дало следующие результаты:  $M_n = -14^\circ\text{C}$ ,  $M_k = -18^\circ\text{C}$ ,  $A_n = 22^\circ\text{C}$ ,  $A_k = 30^\circ\text{C}$ . Здесь  $M_n$  и  $M_k$  обозначают температуры начала и конца прямого мартенситного превращения (при охлаждении), а  $A_n$  и  $A_k$  – температуры начала и конца обратного мартенситного превращения (при нагреве) соответственно. Два образца, вырезанные из свежелитого слитка, были подвергнуты отжигу по следующему режиму:  $850^\circ\text{C}$ , 1 ч (образец А) и  $900^\circ\text{C}$ , 2 ч (образец В). Отжиг завершался закалкой в жидком азоте. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) состав сплава аттестован как: Ni<sub>51,15</sub>-Ti<sub>48,85</sub> (ат. %) (рис. 1). Измеренные характеристические температуры находятся в хорошем соответствии с ранее полученными значениями на сплаве данного состава [16].

Для металлографических исследований образцы прошли механическую шлифовку на наждачной SiC бумаге (с размером зерна до 2400 US Standard), были отполированы с применением абразивной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пасты и в заключении протравлены в растворе состава HNO<sub>3</sub> : HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 8. Микроструктуру изучали методом оптической металлографии (ОМ). Средний размер зерен был оценен по стандарту ASTM E112.

Фазовый состав был изучен методами рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием дифрактометра Philips Xpert MPD при рабочих параметрах 40 кВ и 30 мА, в CuK $\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) и в области  $2\theta$  углов от  $20^\circ$  до  $90^\circ$ .

Для обеспечения ВО, образцы по отдельности были выдержаны в 2.0% подкисленном водном растворе фторид-фосфата (2.0% APF; 2.0% NaF + 1.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) при pH равном 5 и температуре  $37^\circ\text{C}$  в течение 8, 16 и 72 ч (далее именуемые “вы-

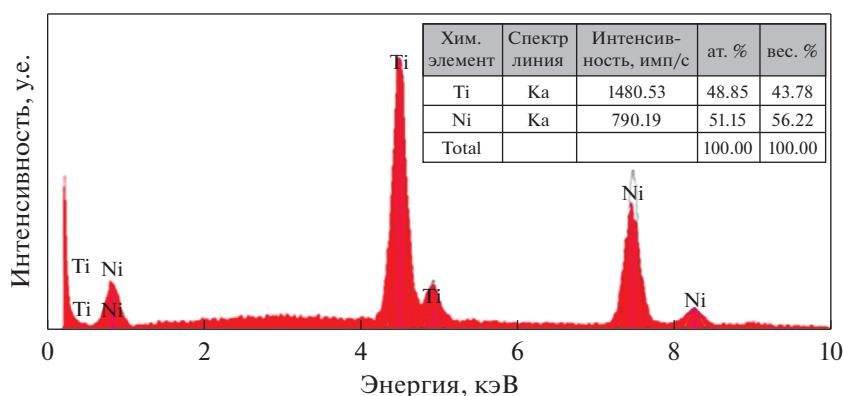


Рис. 1. ЭДС-спектр исследованного бинарного сплава. В табл. 1 приведены ЭДС результаты и характеристики химического состава сплава.

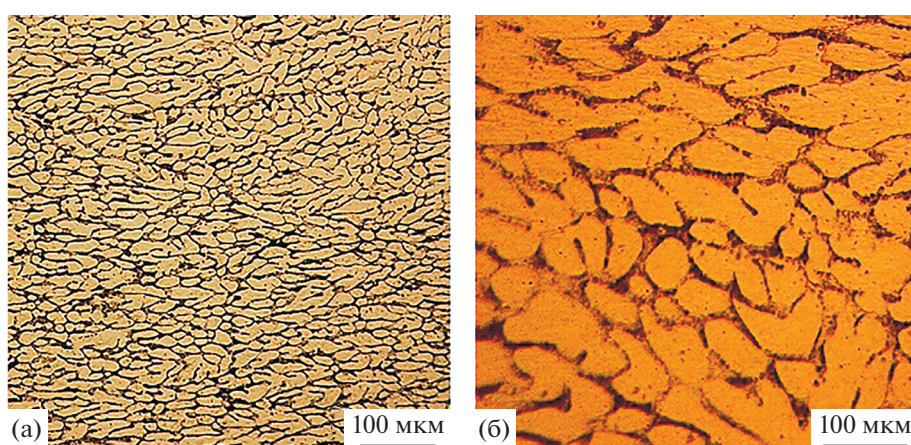


Рис. 2. Изображения структуры сплавов NiTi, прошедших отжиг при: а – 850°C в течение 1 ч (образец А); б – 900°C в течение 2 ч (образец В).

держанными” образцами). Свойства “выдержанных” образцов прошли сравнение со свойствами образцов, которые не подвергались выдержке в указанной среде.

Испытания на растяжение были проведены при комнатной температуре, т.е., когда образцы находились в мартенситном состоянии. Скорость растяжения составила  $6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , что соответствовало скорости перемещения захвата подающей головки разрывной машины в 0.08 мм/мин. Эта величина отвечает стандарту (ASTMF2516), предписанному для проведения испытаний на растяжение сверхупругих материалов NiTi. Поверхности разрушения образцов были изучены методами растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Величину эффекта памяти формы оценивали в испытаниях образцов на изгиб. С этой целью, образцы вначале были подвергнуты деформации изгибом с помощью изгибной машины Хаунсфильда, со скоростью “подачи” головки захвата 1 мм/мин. Изгибные образцы были затем нагреты, так что

инициированное нагревом обратное мартенситное превращение перевело материал в аустенитное состояние. Величина восстановленной в результате нагрева деформации была оценена по формуле из [17]:

$$\varepsilon = 6Dd/L^2, \quad (1)$$

где  $L$  – расстояние между захватами, в которых зафиксирован образец;  $D$  – размер стрелы прогиба в конкретной точке кривой “нагрузка–прогиб”;  $d$  – толщина изгибного образца.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Микроструктура

Изображения микроструктуры исследованного сплава NiTi, прошедшего отжиг в разных условиях, представлены на рис. 2. Видно, что характерный размер зерна в образцах А и В составил  $23 \pm 2$  и  $57 \pm 2$  мкм соответственно. Таким образом, следует вывод, что увеличение продолжи-

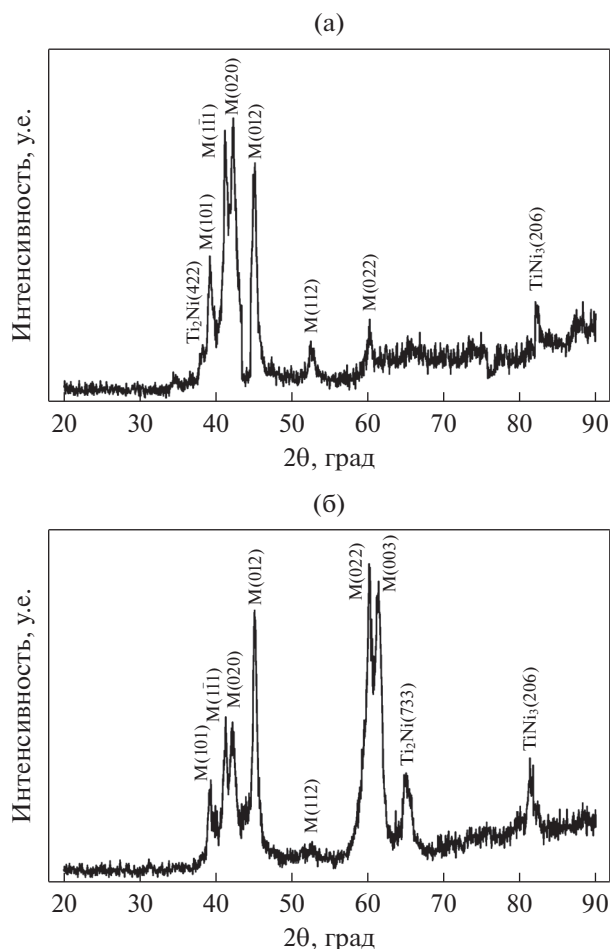


Рис. 3. Рентгенограммы, полученные с образцов А (а) и В (б) после их отжига и последующей закалки в жидком азоте.

тельности и температуры отжига сопровождалось увеличением среднего размера зерна. Как будет видно далее, указанная характеристика заметно влияет на свойства материала.

### 3.2. Фазовый состав

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов А и В. В обоих случаях можно сделать заключение, что фаза  $NiTi$  ( $B19'$ ) являлась преобладающей. В целом удалось зафиксировать присутствие трех фаз, а именно: моноклинной  $NiTi$  ( $B19'$ ), гексагональной  $Ni_3Ti$  и кубической  $NiTi_2$ . Согласно диаграмме состояний бинарной системы  $Ni-Ti$ , фазы  $NiTi_2$  и  $Ni_3Ti$  являются стабильными, и их соединения не обладают свойствами памяти формы. Преобладание в образце именно фазы  $NiTi$  ( $B19'$ ) благотворно сказывается на проявлении ЭПФ.

Как видно из рис. 3, с ростом продолжительности и температуры отжига интенсивность (022) пика возрастала, а интенсивность ( $1\bar{1}1$ ) пика сни-

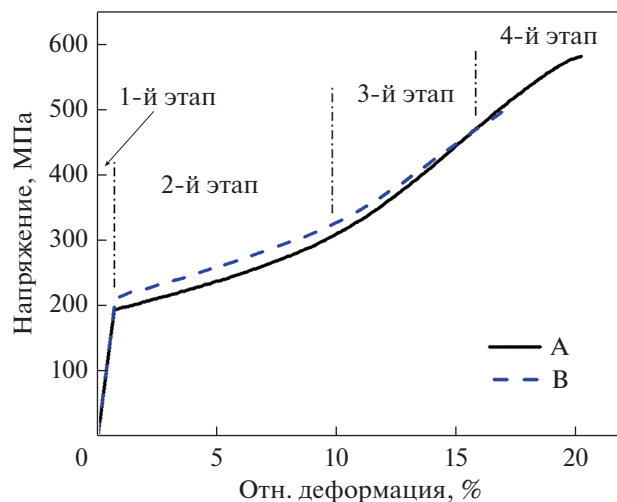


Рис. 4. Кривые “напряжение–деформация” для образцов А и В, не прошедших выдержку в растворе АРФ.

жалась. Это могло быть связано с изменениями в кристаллографической текстуре, происходившими в процессе отжига материала. Присутствие повышенного содержания  $NiTi$  ( $B19'$ ) фазы в образце А является признаком более выраженного в нем ЭПФ и интенсивного формирования мартенситной фазы в сравнении с образцом В.

### 3.3. Свойства на растяжение и водородное охрупчивание

На рис. 4 представлены результаты испытаний на растяжение для образцов А и В перед их обработкой в растворе АРФ. Эти результаты показывают, что с уменьшением размера зерна с 57 до 23 мкм величина напряжения разрушения возросла с 506 до 581 МПа, что означало улучшение механических свойств исследуемого сплава. Более важно, что аналогично другим сплавам с ЭПФ, исследованным нами сплав  $Ni-Ti$  продемонстрировал уникальное поведение при деформировании растяжением в мартенситном состоянии. А именно, на кривой “напряжение–деформация” можно было выделить четыре хорошо выраженных характерных участка. Первый – свидетельствует об упругом деформировании мартенсита. Вторым участком, с его пологим наклоном, отвечает формированию мартенсита деформации единственной ориентации, обусловленному механизмом раздвойничивания. При более высоком уровне напряжения наблюдается третий, исключительно линейный участок кривой. На этой стадии действующий механизм деформации представлял собой сочетание упругого деформирования раздвойничиванного мартенсита и возникновение мартенсита новых ориентаций, “пересекающих” таковые ранее сформированного мартенсита, что обеспе-

**Таблица 1.** Механические свойства образцов А и В до и после их выдержки в растворе АРФ

Напряжение разрушения, МПа		Напряжение раздвойниковогоания, МПа		Статус выдержки в АРФ, ч
А	В	А	В	
581	506	193	209	Не подвергался
473	437	207	253	8
370	338	230	261	16
281	311	15	218	72

чивает дополнительные обратимые составляющие деформации. Переход на четвертый участок кривой происходил в результате необратимого пластического деформирования, в точке, отвечающей условному началу течения материала, характерной для всех металлов и сплавов. Тем самым основная доля обратимой деформации возникает на первых трех стадиях рассмотренного процесса.

Механические свойства образцов до их обработки в растворе АРФ приведены в табл. 1. Напряжение раздвойниковогоания для образцов А и В составило 193 и 209 МПа соответственно. Инициация процесса раздвойниковогоания могла быть обусловлена взаимодействием между двойниковыми границами и дислокациями, а сам процесс протекал при всех размерах зерна. В частности, тенденция к раздвойниковоанию оказалась более выраженной для материалов с малым размером зерна в сравнении с крупнозернистым материалом [18]. И это вполне можно понять, поскольку процесс раздвойниковогоания предполагает взаимодействие между границами двойников и дислокациями, что совершенно необходимо для преодоления относительно высокоэнергетических препятствий [19]. К материалам с меньшими размерами зерна приходится прикладывать большее напряжение для обеспечения их пластической деформации, что облегчает раздвойниковоание при преодолении дислокациями преобладающих в таком материале высокоэнергетических препятствий.

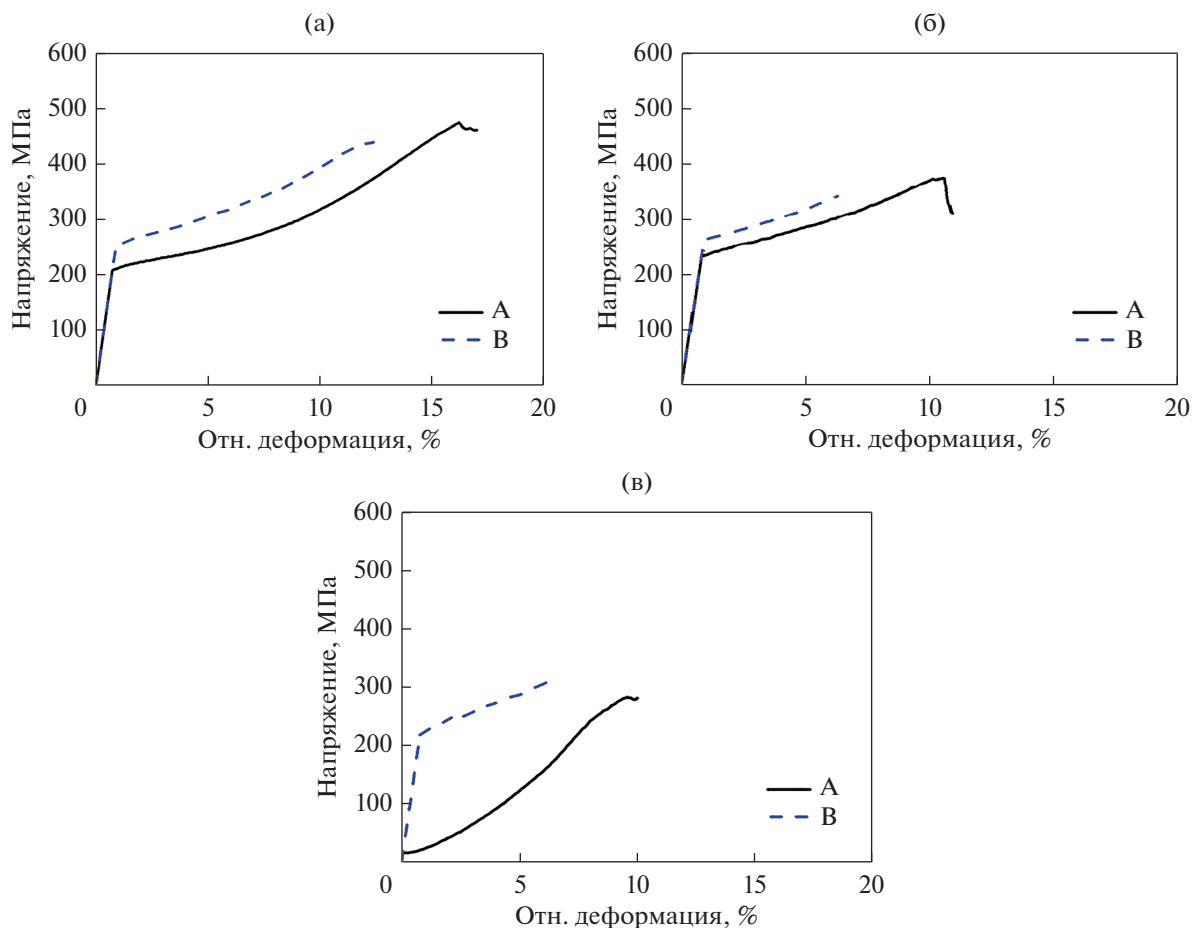
В табл. 1 также приведены результаты испытаний “выдержанных” образцов. Для образцов А и В увеличение продолжительности выдержки в растворе АРФ привело к снижению величины напряжения разрушения. При коротких временах выдержки снижение напряжения разрушения, по всей вероятности, было обусловлено деградацией свойств мартенсита, обусловленной ВО. С другой стороны (при больших временах выдержки в растворе АРФ) следует учитывать как динамическое влияние атомов водорода на мартенситное превращение, так и в процесс образования гидридов [20].

Выдержка образцов в растворе АРФ в течение 8 и 16 ч привела к возрастанию напряжения раздвойниковогоания (см. табл. 1), что связано с воздействием атомов водорода. В общем случае, мартенситное превращение подвержено влиянию со

стороны атомов внедрения, таких как водород. Взаимодействие между двойниковыми границами и атомами водорода выражается в эффектах закрепления (пиннинга), означающих, что двойниковым границам при перемещении необходимо “тянуть” за собой атомы водорода. У “выдержанных” образцов для изменения напряжения как функции относительной деформации во время перемещений двойниковых границ не характерно постоянство тенденции; скорее, идет постоянное нарастание необходимого напряжения. Это означает, что для поддержания движения закрепленных атомами водорода двойниковых границ в течение всего процесса деформирования материала необходимо наращивать напряжение [21]. Напротив, после выдержки в течение 72 ч для каждого из образцов было отмечено пониженное значение напряжения раздвойниковогоания. Это изменение явилось результатом абсорбции материалом большого количества атомов водорода при увеличении выдержки образцов в АРФ. В результате был превышен предел растворимости водорода в материале, что привело к формированию гидридов и обусловило снижение уровня напряжения, необходимого для освобождения двойниковых границ от соединений водорода.

На рис. 5 представлены кривые “напряжение—деформация” образцов, выдержанных в растворе АРФ в течение разного времени. На рис. 5 видно, что присутствие водорода во всех случаях привело к снижению напряжения разрушения. При выдержке в течение 8 ч, каждый из образцов испытывал разрушение по завершении в нем процесса раздвойниковогоания (рис. 5а), а напряжение разрушения было больше для образца А в сравнении с образцом В.

При выдержке в течение 16 ч (рис. 5б), напряжение раздвойниковогоания возрастало до приблизительно 230 МПа для образца А и до 261 МПа для образца В. При этом, каждый из образцов испытывал преждевременное разрушение в течение или в самом начале процесса раздвойниковогоания. Аналогичные результаты были получены также и в других условиях испытаний: при катодном зарядении в 0.9% растворе NaCl или при предварительной выдержке в 0.2% растворе АРФ.



**Рис. 5.** Кривые “напряжение–деформация” для образцов А и В, прошедших выдержку в растворе APF в течение: 8 (а), 16 (б) и 72 ч (в).

Увеличение продолжительности выдержки в растворе APF до 72 ч привело к значительному уменьшению величины напряжения разрушения образцов, для образца В напряжение оказалось выше, а относительная деформация при разрушении – меньше в сравнении с образцом А. В то же время, образец А продемонстрировал более выраженный ЭПФ. Основание для такого заключения дает вид кривых “напряжение–деформация”, представленных на рис. 5в. Фактически, на кривой “напряжение–деформация” для образца А можно обнаружить все четыре стадии, отмеченные ранее для образца, не погруженного в раствор APF.

Изменение напряжения разрушения в зависимости от продолжительности выдержки образцов в растворе APF представлено на рис. 6. При коротких выдержках напряжение разрушения резко снижается, затем происходит его постепенное уменьшение. Для обеих микроструктур отмечено аналогичное поведение зависимости при коротком времени выдержки. Эти результаты также продемонстрировали, что восприимчивость к ВО

зависит от размера зерна даже для образцов, испытывавших одинаковое насыщение водородом, причем количество водорода не является единственным фактором, определяющим величину напряжения разрушения материала.

Рассмотрим вопрос, как происходит водородное охрупчивание в образцах. Ранее считалось, что применяемые в ортодонтии фтористые соединения провоцируют коррозию проволочных дуг из материалов на основе титана [21]. Это подразумевает, что бинарное соединение фтора может также отрицательно влиять на механические свойства сплавов на основе титана. Это воздействие связывают в основном с ВО [19]. Авторы [22] изучали ВО и возрастающую восприимчивость материала ортодонтических проволочных дуг на основе титана к разрушению во фторидных растворах. В этих растворах подверженные ионизации соединения фтора, такие как фторид водорода (HF) и фторид натрия (NaF), оседая на поверхностях, активизируют их, приводя в итоге к интенсификации коррозии материала ортодонтических аппаратов. Когда проволоки из матери-

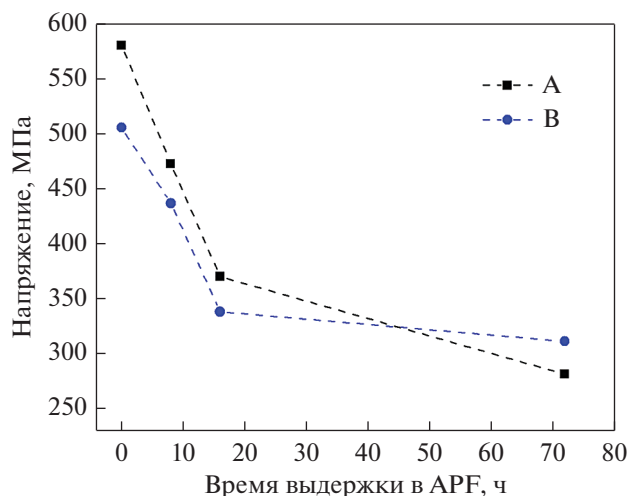
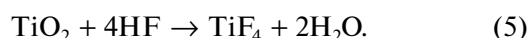
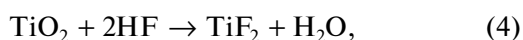
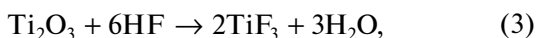


Рис. 6. Напряжение разрушения образцов А и В как функция продолжительности выдержки в растворе АРФ.

ала на основе титана подвергаются воздействию подкисленных и нейтральных фтористых реагентов, образование плавиковой кислоты (HF) протекает в соответствии с реакцией:



Плавиковая кислота HF, вступая в реакцию с защитной оксидной пленкой на поверхности титана и его сплавов, приводит к ее растворению в соответствии с протеканием следующих химических реакций [20]:



Растворение слоя поверхностной оксидной пленки титана приводит к незащищенности основного материала от воздействия ионов водорода, находящихся во фторидном растворе, и к их адсорбции в сплаве. Адсорбированный водород в растворенном виде или в форме гидридов вызывает ВО, что приводит к деградации механических свойств материала. Также кислотность (кислотный показатель pH) фторидного раствора, как известно из литературы, играет главную роль при растворении защитной оксидной пленки и возникновении ВО сплавов на основе титана в результате их коррозии, инициируемой присутствием соединений фтора [20].

Авторы [23] показали, что границы зерен не являются наиболее эффективными путями диффузии; они, скорее, выступают как локальные ловушки. Вне зависимости от роли границ зерен как возможных диффузионных путей распространения или ловушек атомов водорода, аттестация образца А показала более высокую пространствен-

ную плотность границ зерен, а также и несколько более высокое (в сравнении с образцом В) количество диффузионного водорода. Вместе с тем из-за большого различия в размере зерна у образцов А (23 мкм) и В (57 мкм) доля атомов водорода в материале А на единицу площади границ зерен будет значительно меньше в сравнении с материалом В. При одинаковых временах выдержки образцов в растворе АРФ, количество атомов водорода в материале с размером зерна 23 мкм оказалось выше, чем при размере зерна 57 мкм. Однако доля водорода, приходящаяся на единицу площади границы зерна, уменьшилась как следствие существенного измельчения зерна. Это привело к тому, что материал с более мелким размером зерна стал менее восприимчив к водородному охрупчиванию.

### 3.4. Результаты РЭМ-наблюдений

В этом разделе мы обсудим микроизображения поверхностей разрушения образцов. На рис. 7а–7г представлены изображения поверхностей разрушения в испытаниях на растяжение образцов, не прошедших выдержку в растворе АРФ. Оба образца с размерами зерна 23 и 57 мкм продемонстрировали квазихрупкий излом по кристаллографическим плоскостям скольжения, с наличием ямочек и фасеток скола. В некоторых местах, можно было наблюдать мелкие ямки размером ~1 мкм; в других местах было отмечено наличие огрубленных ямочек размером ~5 мкм (рис. 7г). Такой разброс в размерах ямок может быть обусловлен наличием микроструктурных неоднородностей в материале (см. рис. 2). В образце А ямки малого размера сначала образовывались вдоль неких параллельных друг другу линий, которые предположительно можно было идентифицировать как места расположения полос скольжения (рис. 7б). Эти полосы с прилегающими к ним объемами пластически деформированного материала могут быть свидетельством того факта, что образец, испытывающий разрушение, подвергся деформации, превысившей предел, необходимый для инициации раздвойникового. Кроме того, для поверхностей излома оказалось характерным появление ямок с увеличенным размером при увеличении размера зерна от 23 до 57 мкм.

Выдержанные в растворе АРФ образцы продемонстрировали различное ВО в зависимости от продолжительности выдержки. Это указывает на то, что форма водорода и микроструктура “выдержанных” образцов изменяются в зависимости от продолжительности выдержки и содержания водорода. Для образца А, выдержанного в растворе АРФ в течение 8 ч, вид разрушения оказался хрупковязким (рис. 8а, 8б), что почти аналогично

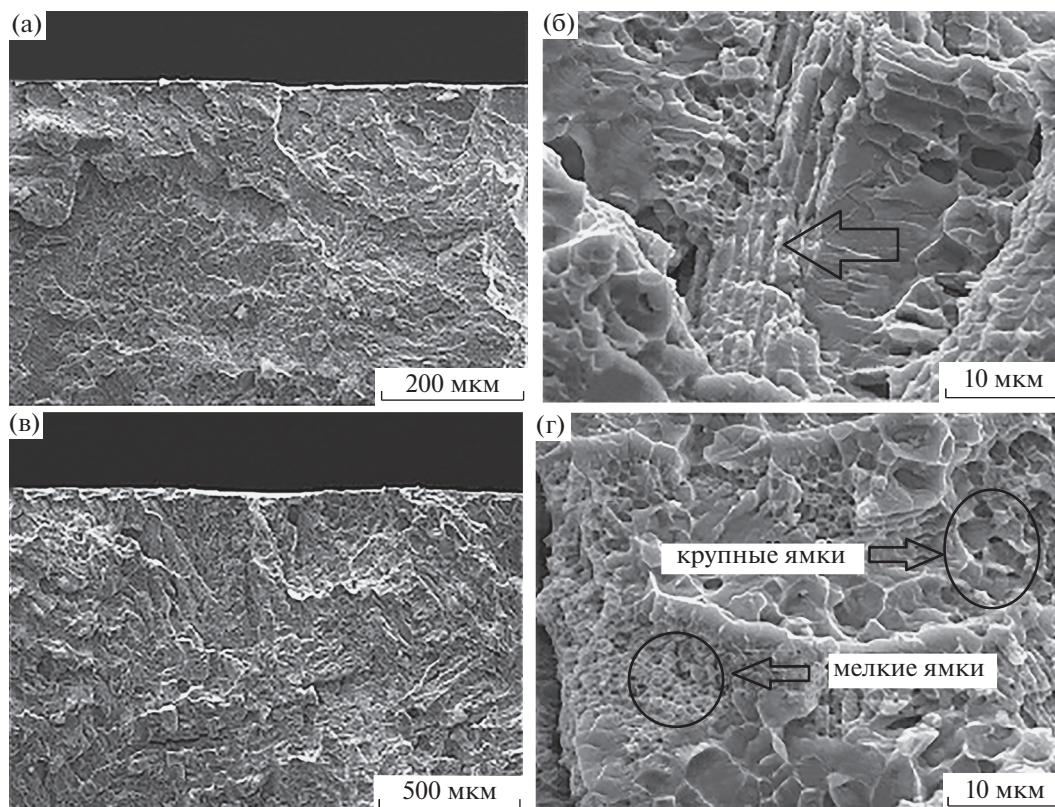


Рис. 7. РЭМ-микроизображения поверхностей излома образцов, не выдержанных в растворе АРФ: образец А (а, б); стрелкой показаны полосы сдвига (скольжения) и прилежащие к ним объемы пластически деформированного материала; образец В (в, г).

случаю образца, не подвергнутого выдержке в растворе АРФ.

Как уже было отмечено, помимо вопроса о количестве абсорбированного водорода, форма его существования (например, гидрид, захваченный структурными дефектами, или атомы попавшие в матрицу сплава) играет ключевую роль в определении характера ВО. При превышении водородом пределов своей растворимости в сплаве, формируются выделения металлических гидридов. Соединения гидридов, с характерной для них низкой весовой плотностью и высокой хрупкостью, действуют как места зарождения трещин, тем самым заметно ухудшая пластичность сплава.

Для образца А, при увеличении времени выдержки в растворе АРФ до 16 ч (рис. 8в, 8г), поверхность излома свидетельствовала о том, что разрушение являлось квазихрупким, т.е. разрушение по плоскостям, не являющимися плоскостями скола, с малыми линиями, тянущимися почти параллельно направлению распространения трещины. Подобное разрушение обычно обусловлено присутствием водорода в сплавах [24]. Площадь квазихрупкого излома увеличивается по направлению к центру поверхности разрушения

по мере роста продолжительности выдержки в растворе АРФ и содержания водорода. В целом, образование гидридов и хрупкий механизм разрушения наблюдаются в чистых металлах VB группы и их сплавах, а также в сплавах на основе титана [25].

На рис. 8д, 8е представлены изображения поверхностей излома образца А, прошедшего выдержку в растворе АРФ в течение 72 ч. Как показано при больших разрешениях, рыхлый узор виден как области с пилообразными границами. Считается, что пилообразность границ разрушения возникает на заключительных стадиях процесса разрушения и, как мы предполагаем, не имеет отношения к водородному охрупчиванию материала.

Поверхность излома образца В, выдержанного в растворе АРФ в течение 8 ч, продемонстрировала присутствие как ямок, так и черт, характерных для квазихрупкого разрушения (рис. 9а, 9б). Для этого образца выдержка в растворе АРФ в течение 16 и 72 ч привела к транскристаллитному разрушению (рис. 9в–9е). Сравнение с результатом, полученными на образце А, свидетельствует, что



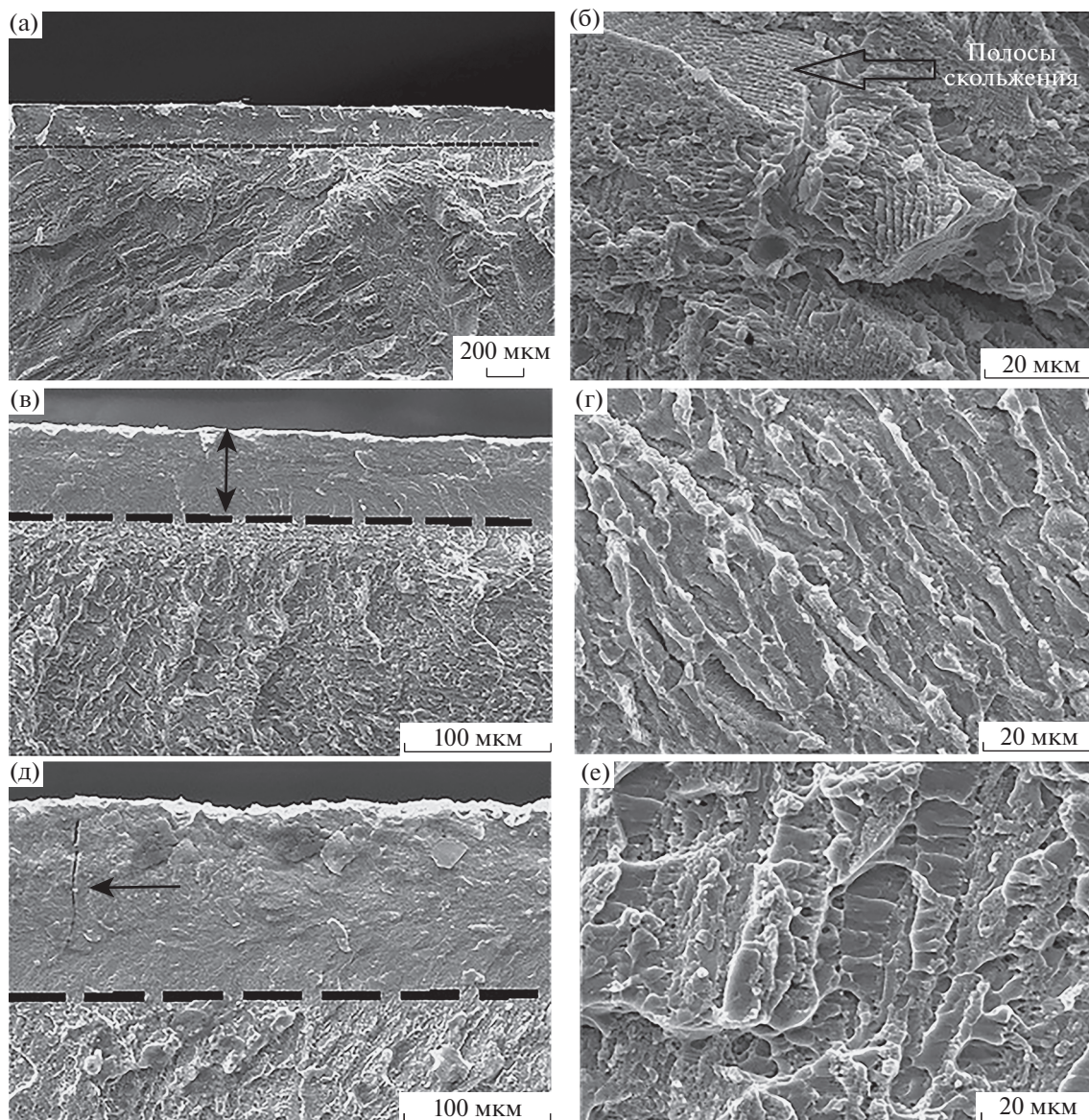


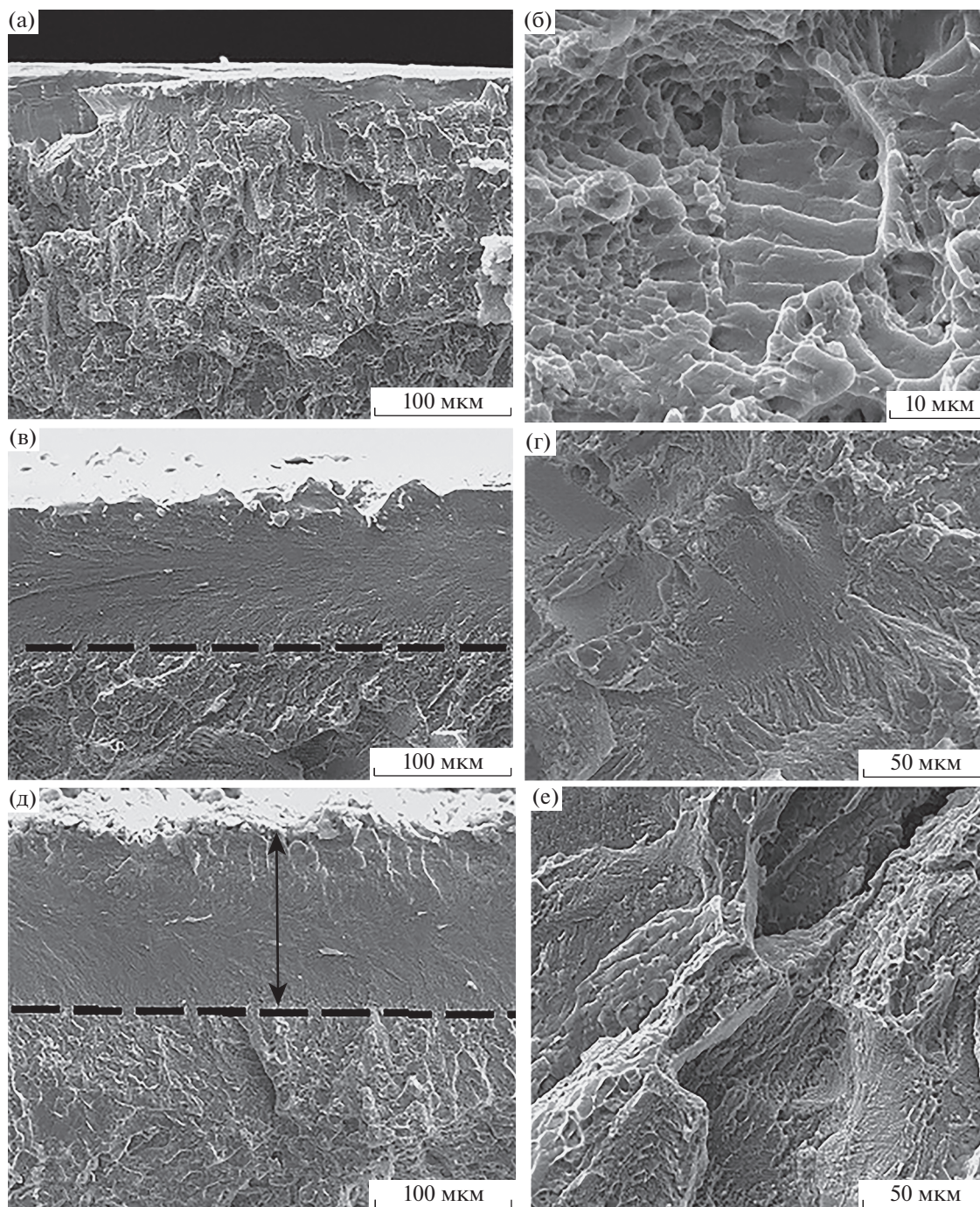
Рис. 8. РЭМ-микроизображения поверхностей излома образца А после выдержки его в растворе АРФ в течение 8 (а, б), 16 (в, г) и 72 ч (д, е).

образец А оказался менее восприимчив к ВО, чем образец В.

РЭМ-изучение поверхностей излома образцов А (рис. 8а, 8в, 8д) и В (рис. 9а, 9в, 9д) показало формирование плоских участков при увеличении продолжительности выдержки в растворе АРФ. Аналогичная морфология излома наблюдалась авторами [15] при ВО сплавов NiTi. Выдержка в растворе АРФ привела к образованию хрупкого слоя на поверхности образцов. При одинаковой продолжительности выдержки, толщина этого слоя была больше в образце В в сравнении с образцом А, что предполагает повышение чувствительности к ВО с ростом размера зерна.

### 3.5. Эффект памяти формы

Мы также провели оценки эффекта памяти формы нашего сплава. Величина обратимой деформации составила 7.43 и 6.95% в образцах А и В соответственно. В обоих случаях образцы не испытали возврат в свое начальное состояние, что объясняется тем, что имела место их необратимая пластическая деформация. Оптимальный ЭПФ достигается только при активировании двойникования в качестве механизма деформации, т.е. мартенситное превращение должно осуществляться через механизм двойникования и не включать, при этом, пластической деформации. Тогда как деформация, к примеру посредством скольжения, не является обратимой, деформационный



**Рис. 9.** РЭМ-микроизображения поверхностей излома образца В после выдержки его в растворе АРФ в течение 8 (а, б), 16 (в, г) и 72 ч (д, е).

возврат (восстановление формы) протекает посредством двойникования, при котором атомные связи не разрываются, и происходят небольшие изменения в положении атомов.

Далее, как следует из вида кривых “напряжение–деформация” (см. рис. 4), величина напряжения, необходимого для начала пластического

деформирования материала, больше для образца А в сравнении с образцом В. Это означает, что для инициации скольжения в случае образца А требуется большее напряжение, что обусловлено зависимостью напряжения от размера зерна. Когда размер зерна снижается, степень взаимной согласованности действия систем скольжения падает, а

вместо этого возрастает вероятность осуществления деформации исключительно по механизму двойникования. Следовательно, уменьшение размера зерна приводит к улучшению свойств памяти формы материала.

#### 4. ВЫВОДЫ

В работе было оценено влияние микроструктуры бинарных сплавов NiTi с ЭПФ на их восприимчивость к водородному охрупчиванию. С этой целью было изучено, какую роль играют размер зерна (23 и 57 мкм) и содержание водорода.

1. Результаты испытаний на растяжение показали, что снижение размера зерна с 57 до 23 мкм приводит к росту напряжения разрушения с 506 до 581 МПа и к снижению напряжения раздвойникования с 206 до 193 МПа. Таким образом, данные результаты предполагают улучшение механических свойств по мере уменьшения размера зерна материала.

2. Снижение напряжения разрушения сплава в растворе APF явилось результатом абсорбции водорода с последующим охрупчиванием. При одинаковых продолжительностях выдержки в растворе APF образец с меньшим размером зерна демонстрировал более низкое значение напряжения разрушения и большую относительную деформацию при разрушении. Такое поведение делает измельчение зерна эффективным фактором улучшения сопротивления материала водородному охрупчиванию, в основе чего лежит снижение величины “эффективной” скорости диффузии водорода, за счет уменьшения относительной доли водорода на единицу площади границы зерна.

3. Величина обратимой деформации образцов со средним размером зерна 23 и 57 мкм составила 7.43 и 6.95% соответственно. Это означает, что измельчение зерна обеспечивает улучшение свойств памяти формы в сплаве NiTi с ЭПФ, что может быть обусловлено облегчением деформирования материала двойникованием и возрастанием сопротивления деформации скольжением.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape Memory Materials Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
2. *Ng C.H., Chan C.W., Man H.C., Waugh D.G., Lawrence J.* NiTi shape memory alloy with enhanced wear performance by laser selective area nitriding for orthopaedic applications // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 309. P. 1015–1022.
3. *Ko W.S., Maisel S.B., Grabowski B., Jeon J.B., Neugebauer J.* Atomic scale processes of phase transformations in nanocrystalline NiTi shape-memory alloys // *Acta Materialia*. 2017. V. 123. P. 90–101.
4. *Shan D., He X., Fang C., Shao H., Cheng Y., An N.* Effects of surface oxidation behavior of NiTi shape memory alloy on adhesion of epoxy resin/polytetrafluoroethylene composite coating // *J. Alloys and Compounds*. 2017. V. 699. P. 345–350.
5. *Ataei M., Zarei-Hanzaki A., Shamsolhodaei A.* Shape memory response and mechanical properties of warm deformed NiTi intermetallic alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 680. P. 291–296.
6. *Javadi M.M., Belbasi M., Salehi M.T., Afshar M.R.* Effect of aging on the microstructure and shape memory effect of a hot-rolled NiTiHf alloy // *J. Mater. Eng. and Perform.* 2011. V. 20. P. 618–622.
7. *Moshref-Javadi M., Seyedein S.H., Salehi M.T., Aboutalebi M.R.* Age-induced multi-stage transformation in a Ni-rich NiTiHf alloy // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. P. 2583–2594.
8. *Jani A.M., Leary M.* A review of shape memory alloy research application and opportunities // *Materials and Design*. 2014. V. 56. P. 1078–1113.
9. *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies /* By eds. Gangloff R., Somerday B. Woodhead Publishing. 2012. V. 1. 864 p.
10. *Letaief W.E., Hassine T., Gamaoun F.* Tensile behaviour of superelastic NiTi alloys charged with hydrogen under applied strain // *Materials Science and Technology*. 2017. V. 33. P. 1–6.
11. *Letaief W.E., Hassine T., Gamaoun F.* In situ stress relaxation mechanism of a superelastic NiTi shape memory alloy under hydrogen charging // *Philosophical Magazine Letters*. 2016. V. 97. P. 50–57.
12. *Gamaoun F., Hassine T.* Ageing effect and rate dependency of a NiTi shape memory alloy after hydrogen charging // *J. Alloys and Compounds*. 2014. V. 615. P. S680–S683.
13. *Gamaoun F., Ltaief M., Bouraoui T., Ben Zineb T.* Effect of hydrogen on the tensile strength of aged NiTi superelastic alloy // *J. Intelligent Material Systems and Structures*. 2011. V. 17. P. 2053–2059.
14. *Pelton B.L., Slater T., Pelton A.R.* Effects of hydrogen in TiNi // *Proceedings of the Second International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST)*. 1997.
15. *Baturin A., Lotkov A., Grishkov V., Rodionov I., Krukovskiy K.* Hydrogen-induced failure of TiNi based alloy with coarse-grained and ultrafine-grained structure // *Procedia Structural Integrity*. 2016. V. 2. P. 1481–1488.
16. *Khalil-Allafi J., Dlouhy A., Eggeler G.* Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations // *Acta Materialia*. 2002. V. 50. P. 4255–4274.
17. *Sun T., Wang L.P., Wang M., Tong H.W., Lu W.* Characteristics and *in vitro* biological assessment of (Ti, O, N)/Ti composite coating formed on NiTi shape memory alloy // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. P. 4623–4628.
18. *Zhu Y.T., Liao X.Z., Wu X.L., Narayan J.* Grain size effect on deformation twinning and detwinning // *J. Materials Science*. 2013. V. 48. P. 4467–4475.

19. *Zhu Y.T., Wu X.L., Liao X.Z., Narayan J., Kecskes L., Mathaudhu S.N.* Dislocation–twin interactions in nanocrystalline fcc metals // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. P. 812–821.
20. *Mane P.N., Pawar R., Ganiger C., Phaphe S.* Effect of fluorid prophylactic agent on the surface topography of NiTi and CuNiTi wires // *The J. Contemporary Dental Practice*. 2012. V. 13. P. 285–288.
21. *Fan G., Li Z.* The Overlooked Hydrogen Effect in Ti-Ni-based Shape Memory Alloys // *Trans Tech Publications, Switzerland*. 2011. V. 687. P. 533–538.
22. *Toumelin-Chamela F., Rouelle F., Burdairon G.* Corrosive properties of fluoride containing odontologic gels against titanium // *J. Dentistry*. 1994. V. 24. P. 109–115.
23. *Du Y.A., Ismer L., Rogal J., Hickel T., Neugebauer J., Drautz R.* First-principles study on the interaction of H interstitials with grain boundaries in  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Fe // *Physical Review B*. 2011. V. 84. P. 144–121.
24. *Yokoyama K., Hirata Y., Inaba T., Mutoh K., Sakai J.* Inhibition of localized corrosion of NiTi superelastic alloy in NaCl solution by hydrogen charging // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V. 639. P. 365–372.
25. *Robertson I.M., Sofronis P., Nagao A., Martin M., Wang S., Gross D., Nygren K.E.* Hydrogen embrittlement understood // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2015. V. 46. P. 1085–1103.